

# 水酸化アルミニウムに対する銅の共沈

米 窪 達 雄\*

## Coprecipitation of Copper with Aluminium Hydroxide

Tatsuo YONEKUBO

The percentage of coprecipitation of copper with aluminium hydroxide, which was obtained by adding ammonium hydroxide to the mixed solutions of aluminium ions, cupric ions, and ammonium chloride, was measured iodometrically or polarographically.

The influences of various factors, e. g., pH of the solutions, concentrations of the metallic ions or precipitants, etc., on the coprecipitation phenomena were discussed.

**要 旨** アルミニウムイオン、第二銅イオン、塩化アンモニウムの混合溶液にアンモニア水を加えて水酸化アルミニウムの沈殿を生成させる際の銅の共沈率をヨウ素法およびポーラログラフ法によって求め、溶液の pH または試薬濃度の影響等について検討した。

### 1. ま え が き

微量金属成分の分離および濃縮に際して担体による共沈作用がよく利用されるが、その際、共沈率に影響を与える諸種の要因、例えば溶液の pH、試薬の濃度等の影響<sup>1)</sup>をよく知っておく必要がある。

本実験の目的は、水酸化アルミニウムを担体とするときの銅の共沈現象をとりあげ、上記諸要因の影響について基礎的検討を行うことにあるが、銅の定量はヨウ素法<sup>2)</sup>またはポーラログラフ法によった。

### 2. 実 験 法

#### 2. A 試 薬

銅標準溶液：再結晶法によって精製した硫酸第二銅を用いて  $1 \times 10^{-2} M$  および  $1 \times 10^{-3} M$  溶液を調製した。なおこの溶液を微硫酸酸性に保った。

アルミニウム塩溶液：アルミニウム塩の特級品を用いて  $1 \times 10^{-1} M$  または  $1 \times 10^{-2} M$  塩化アルミニウム、および  $5 \times 10^{-2} M$  または  $3.7 \times 10^{-2} M$  硫酸アルミニウム溶液を調製した。

その他：アンモニア水、塩化アンモニウム、チオ硫酸ソーダ、酢酸、過塩素酸等の試薬は何れも特級品をそのまま用いた。

#### 2. B 装 置

pH の測定：堀場ガラス電極 pH メーターを用いた。

電流電圧曲線の作製：柳本ペン記録式ポーラログラフ PA-102 を用いた。

#### 2. C 実 験 法

100 ml ビーカー中の銅塩、アルミニウム塩、および塩化アンモニウムの混合溶液に、種々の量の水およびアンモニア水をビベットを用いて加え、全容 100 ml の種々の pH 値をもつ溶液をつくり、湯浴上で10分間加温したのち、25°C の恒温そう中に一定時間放置してから、溶液の pH を測定し、ろ紙またはメンブランフィルターを用いてろ過した。

\* 助教授

沈殿中の銅の定量には、ヨウ素法またはポーラログラフ法を用いた。すなわち、沈殿を酢酸に溶解したのち、チオ硫酸ソーダ標準溶液で滴定する方法または、沈殿を過塩素酸に溶解し1*N* 過塩素酸、0.02%ポリアクリルアミド (PAA) の組成をもつ溶液をつくり、そのポーラログラムから、銅量を求める方法である。

一方上澄液中に残存する銅についても、溶液を酢酸酸性にしたのちヨウ素法で、または、上澄液あるいはロ液から1*N* アンモニア-塩化アンモニウム、0.01%ゼラチン組成の溶液をつくったのちポーラログラフ法で定量し、液中における銅の残存率を求め、次式によって、水酸化アルミニウムに対する銅の共沈率を求めた。 共沈率=100-残存率

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ヨウ素法による実験

##### 3.1. A 銅の共沈率に対する pH の影響

1×10<sup>-1</sup>*M* 塩化アルミニウム 20 ml, 1×10<sup>-2</sup>*M* 硫酸第二銅 5 ml (従ってアルミニウム対銅のモル比は 40), 2*M* 塩化アンモニウム 10 ml の混合溶液に水およびアンモニア水の適当量を加えて全容を 100 ml として種々の pH 値をもつ溶液をつくり、湯浴上で10分間加温後、25°C の恒温そう中に 8 時間<sup>3)4)</sup> 放置し、東洋汙紙 No. 5 A を用いてろ過した。このロ液に 6*N* 酢酸少量を加えて酸性にしたのち、ヨウ素法によって液中に残存する銅量を求めて、銅共沈率を算出した。その結果を表

表1 銅の共沈率に対する pH の影響  
2×10<sup>-2</sup>*M* AlCl<sub>3</sub>, 5×10<sup>-4</sup>*M* CuSO<sub>4</sub>, 0.2*M* NH<sub>4</sub>Cl

pH	理論量 ml	0.01 <i>N</i> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		滴定量 ml	含銅率 %	液共沈率 %
5.77	4.68	3.08	65.8	34.2
10.21	"	2.92	62.4	37.6
8.09	"	0.30	6.4	93.6
8.61	"	1.02	21.8	78.2
8.86	"	1.29	27.6	72.4
9.02	"	1.92	41.0	59.0
9.40	"	2.50	53.4	46.6
5.69	"	3.49	74.6	25.4
6.17	"	1.76	37.6	62.4
7.34	"	0.19	4.1	95.9
7.86	"	0.22	4.7	95.3
6.55	"	0.87	18.6	81.4
7.11	"	0.36	7.7	92.3
8.62	"	1.56	33.3	66.7
9.16	"	2.56	54.7	45.3
9.53	"	2.80	59.9	40.1
10.35	"	3.79	81.0	19.0

1 および図 1 に示す。これによると水酸化アルミニウムに対する銅の共沈は pH の影響を著し

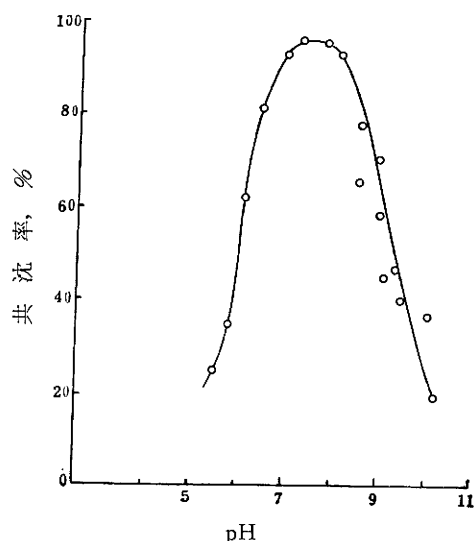


図1 銅の共沈率に対する pH の影響  
2×10<sup>-2</sup>*M* AlCl<sub>3</sub>, 5×10<sup>-4</sup>*M* CuSO<sub>4</sub>,  
0.2*M* NH<sub>4</sub>Cl, 25°C, 8 hr

くうけることが示されている。すなわち共沈率が最大となるのは pH が 7~8<sup>5)</sup> の範囲であって、pH がこれより高くなっても、低くなっても共沈率は急激に減少した。そしてその減少の傾向は最大共沈率のあらわれる pH 値の上下両域にわたって、ほぼ対称的におこっているのがみられた。

水酸化アルミニウムに対する銅イオンの吸着または水酸化第二銅自身の沈殿に、pH がどの程度影響しているかについては<sup>6)</sup>、区別して知ることはできなかったが、最大共沈率が約 96% であるの

に、pH6以下あるいは9.5以上では、共沈率はすでに50%以下に下った。

共沈を防止するため、すなわち共沈率をほとんど0にするためのpHその他の条件を求めるにはなお研究が必要である。

### 3.1. B 銅の共沈率に対する銅イオン濃度の影響

$1 \times 10^{-1} M$  塩化アルミニウム 10 ml,  $1 \times 10^{-2} M$  硫酸第二銅 1.5~15 ml, 2 M 塩化アンモニウム 10 ml の混合溶液に適量の水およびアンモニア水を加えて全容100mlの一定pHの溶液にし、湯浴上で10分間加熱後、25°Cの恒温そう中に8時間放置した。この溶液中のアルミニウム対銅のモル比は67~6.7で、pHは9.1~9.2にした。

次に上の溶液を東洋汙紙 No. 5 A を用いてろ過し、沈殿を6N酢酸5mlおよび少量の水を用いて溶解したのち、殿粉溶液を指示薬として、ヨウ素の標準溶液を用いて銅を定量し、水酸化アルミニウムに対する銅の共沈率を求めた。一方ロ液には6N酢酸を加えて酸性にしたのち、同じくヨウ素法によって銅を定量し、2. C の式によって銅の共沈率を求めた。その結果を表2および図2によって示す。

表2 銅の共沈率に対するアルミニウム対銅のモル比の影響

$1 \times 10^{-2} M$   $AlCl_3$ ,  $1.5 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} M$   $CuSO_4$ ,  
0.2M  $NH_4Cl$ , pH=9.1~9.2, 25°C.

$1 \times 10^{-2} M$ $CuSO_4$ ml	モル比	pH	0.01N $Na_2S_2O_3$					
			ロ液			沈殿		
			理論量 ml	滴定量 ml	含銅率 %	共沈率 %	滴定量 ml	共沈率 %
15.0	6.7	9.10	14.04	8.93	63.6	36.4	4.43	31.6
"	"	9.07	"	9.14	65.1	34.9	4.00	28.5
10.0	10.0	9.11	9.36	6.02	64.3	35.7	3.08	32.9
"	"	9.10	"	6.03	64.4	35.6	2.90	31.0
7.5	13.3	9.12	7.02	4.04	57.5	42.5	2.32	33.1
"	"	9.10	"	4.10	58.4	41.6	2.20	31.3
5.0	20.0	9.13	4.68	2.48	53.0	47.0	—	—
"	"	9.11	"	2.50	53.4	46.6	—	—
2.5	40.0	9.24	2.34	0.82	35.0	65.0	—	—
"	"	9.19	"	0.90	38.5	61.5	—	—
2.0	50.0	9.20	1.87	0.65	34.8	65.2	—	—
"	"	9.19	"	0.63	33.7	66.3	—	—
1.5	66.7	9.20	1.40	0.35	25.0	75.0	—	—
"	"	9.19	"	0.36	25.7	74.3	—	—

一般に沈殿の方から求めた共沈率は、ロ液の方から求めた値よりも低くなっているが、これは沈殿の溶解が不十分であるためと思われる。

なおこの実験では、アルミニウムイオンの量は一定で、銅イオンの量だけを変化させたのであるからモル比の大きいことは、はじめに存在する銅量の少ないことを意味するわけである。それ故、モル比が大きくなるほど、沈殿中の銅の定量はより困難となり、そのため表2にみられるように沈殿およびロ液の双方から求めた共沈率の開きがますます大きくなるのであろう。

図2は水酸化アルミニウムに対する銅共沈率をロ液の方から求め、それと両金属のモル比との関係を示しているのであるが、モル比の小さい間は共沈率は、ほぼモル比に比例して増大するのに、モル比がある程度以上増大すると、共沈率の増大傾向が緩やかになることがみられる。すなわち、アルミニウムイオン濃度一定 ( $1 \times 10^{-2} M$ ), pH一定、塩化アンモニウム濃度一定のもとに、第二銅イオン濃度だけを変化させるとき ( $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-4} M$ ), 両金

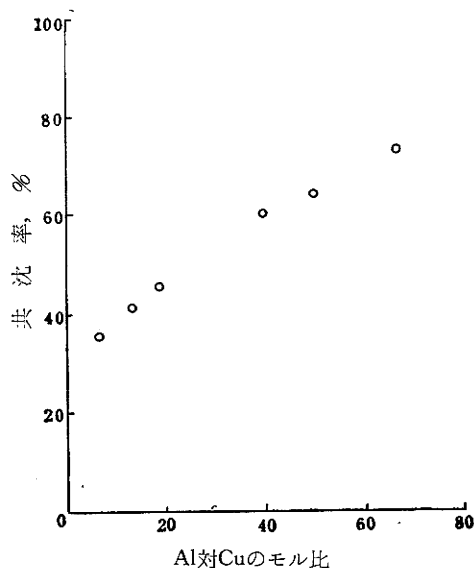


図2 アルミニウム対銅のモル比と銅の共沈率との関係  
 $1 \times 10^{-2} M$   $AlCl_3$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-4} M$   $CuSO_4$ , 0.2M  $NH_4Cl$ , pH=9.1~9.2

属のモル比は6.7から67まで変化するが、それに伴って、銅共沈率は相当増大した(35%から75%まで)。これを銅イオン濃度と共沈率との関係がみられるようにしたのが図3である。これによると第二銅イオン濃度の増大につれ、水酸化アルミニウムに対する銅の共沈率が次第に減少することが示されている。これは第二銅イオンの量を次第に増加させても、水酸化アルミニウムの量が一定である限り、共沈し得ない銅イオンが次第に増すことを示す。この現象は水酸化第二鉄に対する金属の共沈の場合にもみられた<sup>7)</sup>。

なお第二銅イオン濃度が減少して $1 \times 10^{-4} M$ 付近に近ずくと、ヨウ素・澱粉間の呈色反応が不鮮明になるため、ロ液について行う定量法も困難となるので、他の方法によらなければならない。

### 3.2 ポーラログラフ法による実験

#### 3.2. A 銅の検量線

支持電解質として、 $1 N$  アンモニア-塩化アンモニウム、極大抑制剤として0.01%ゼラチンを使用した場合の銅の検量線を求めた。すなわち25mlメスフラスコに $1 \times 10^{-3} M$  硫酸第二銅0.5~7.5ml,

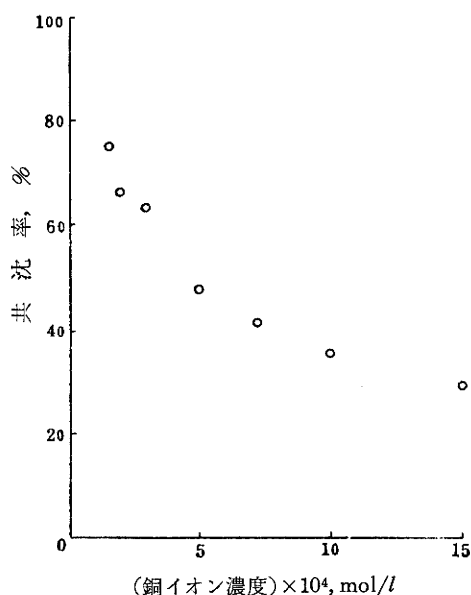
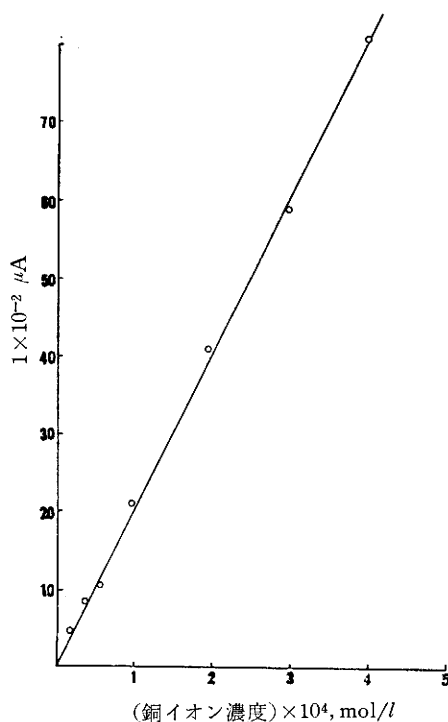


図3 銅イオン濃度と共沈率との関係

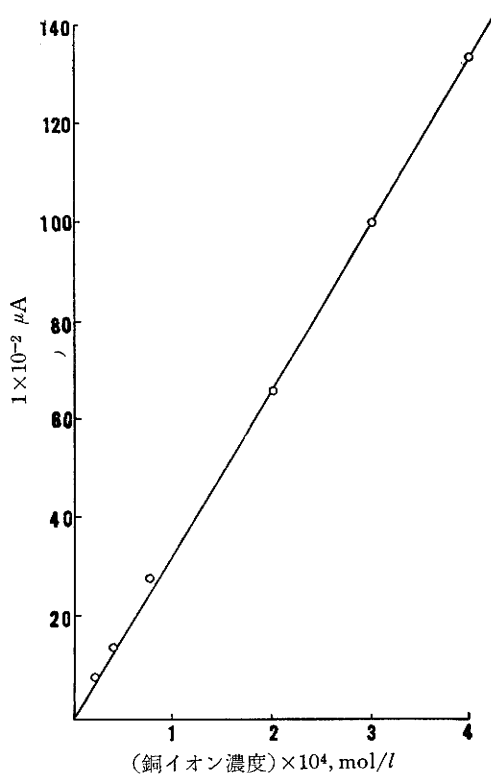
$1 \times 10^{-2} M AlCl_3$ ,  $1.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-4} M CuSO_4$ ,  
 $0.2 M NH_4Cl$ , pH=9.1~9.2



(銅イオン濃度) × 10<sup>4</sup>, mol/l

図4 銅の検量線

$1 N - NH_3 - NH_4Cl$ , 0.01%ゼラチン



(銅イオン濃度) × 10<sup>4</sup>, mol/l

図5 銅の検量線

$1 N HClO_4$ , 0.02% PAA.

0.1M 塩化アルミニウム 2.5 ml, 2N アンモニア-塩化アンモニウム 12.5 ml, 0.1%ゼラチン 2.5 ml および水によって全容 25 ml にした溶液について, ポーラログラムを求め, その波高と銅イオン濃度との関係から, 銅の検量線, 図 4 を得た。

また 1N 過塩素酸を支持電解質, 0.02% PAA を極大抑制剤とした場合の銅の検量線を, 同様に作製し図 5 を得た。何れの場合も, 波高は銅イオン濃度によく比例していた。

### 3.2. B 沈殿の熟成時間による銅共沈率の変化

100 ml ビーカー中の  $1 \times 10^{-1} M$  塩化アルミニウム 10 ml,  $1 \times 10^{-2} M$  硫酸第二銅 10 ml, 2M 塩化アンモニウム 10 ml, 水 60 ml の混合溶液に 1N アンモニア水 10 ml を加え, 湯浴上で 10 分間加温, さらに  $25^{\circ}C$  恒温そう中に 1~24 時間放置後, メンブランフィルターを用いてろ過し, 5M  $HClO_4$  10 ml に溶解し, 0.2% PAA 5 ml および水を加えて全容 50 ml にしたものについて, ポーラログラムを求め, その波高から各時間内に, 水酸化アルミニウムに対して共沈した銅量を検量線, 図 5 によって求め, 銅の共沈率の時間的変化をしらべた。その結果を図 6 に示す。

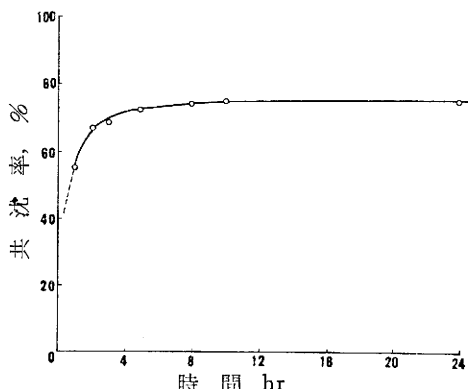


図 6 共沈率の経時変化

$1 \times 10^{-2} M AlCl_3$ ,  $1 \times 10^{-3} M CuSO_4$ ,  
 $0.2 M NH_4Cl$ , pH=8.7

すなわち共沈率は熟成時間の経過とともに次第に増大するが, 漸次その増加が緩やかとなり, 6 時間以上経過するとはぼ一定値に達した。水酸化アルミニウムに対する銅の共沈が平衡に達したと思われる。なお試薬濃度や pH の値によっては, より短時間に一定値に達する場合もみられた。

### 3.2. C 異種アルミニウム塩の銅共沈率に与える影響

アルミニウム塩として, 一方は塩化物, 他方は硫酸塩を用いる以外は, 全部同一条件にした二つの場合 ( $1 \times 10^{-4} M$  硫酸第二銅,  $3.7 \times 10^{-3} M$  アルミニウムイオン, 0.2M 塩化アンモニウム, pH=7.5) について得られた最大共沈率はそれぞれ 80% および 89% で, 硫酸塩を用いる場合の方が高い値を示した。これは塩素イオンよりも硫酸イオンの

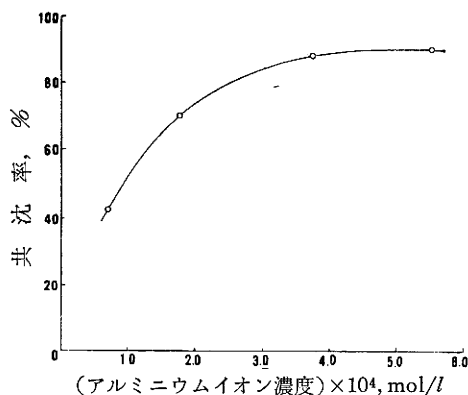


図 7 アルミニウムイオン濃度の共沈率に対する影響

$1 \times 10^{-4} M CuSO_4$ ,  $7.4 \times 10^{-4} \sim 5.55 \times 10^{-3} M Al_2(SO_4)_3$ ,  $0.2 M NH_4Cl$ , pH=7.5

た。すなわち  $1 \times 10^{-4} M$  硫酸第二銅, 0.2M 塩化アンモニウム, pH=7.5 のもとに硫酸アルミニウム濃度を  $7.4 \times 10^{-4} \sim 5.55 \times 10^{-3} M$  の範囲で変化させるとき, 共沈率は 42~91% のように変化した。図にみられる通り, アルミニウム濃度が増大するにつれ, 共沈率は次第に増大するが, その傾

斜率を示した。これは塩素イオンよりも硫酸イオンの方が, 水酸化アルミニウムに対する銅の共沈に強く作用することを示している。このことはコロイド粒子の凝固に関する Hardy-Schulze の法則から理解できる。すなわち正電荷をもつ水酸化アルミニウムのコロイド粒子の凝固に関係するのは, 陰イオンであって, その際, イオン価の大きい硫酸イオンの方が, イオン価の小さい塩素イオンよりも強い凝固作用をもっているため, 銅の共沈量も増大するのであろう。

### 3.2. D アルミニウムイオン濃度の銅共沈率に対する影響

銅塩の種類と濃度, 塩化アンモニウムの濃度, および pH を一定にしておいて, アルミニウムイオン濃度だけを, 変化させるとき, 共沈率は図 7 のようであっ

向は次第に緩やかになり、遂には一定値に達する傾向を示した。

### 3.2.E 塩化アンモニウム濃度の共沈率に対する影響

第二銅イオン濃度、アルミニウム塩濃度、pH をそれぞれ一定に保ち、塩化アンモニウム濃度だけを変化させるとき、共沈率がどのような影響を受けるかについてしらべた。

銅イオン濃度  $1 \times 10^{-4} M$ 、硫酸アルミニウム濃度  $3.7 \times 10^{-2} M$ 、 $pH=7$  のもとに、塩化アンモニウム濃度を  $0.02 \sim 1.00 M$  のように変化させるとき、表3および図8のような結果を得た。

これによると、塩化アンモニウム濃度が比較的小さい間は、共沈率はあまり変らないが、濃度がある程度大きくなると共沈率は急激に減少することが認められた。すなわち  $0.02 M$  のとき85%を示した共沈率が  $0.4 M$  のときは54%、さらに  $1.0 M$  のときは31%と激減した。

### 3.2.F 予め調製した水酸化アルミニウムに対する銅共沈率の pH による影響

50ml 容の遠心沈殿管内で  $0.1 M$  塩化アルミニウム 10ml,  $2 N$  塩酸 10ml,  $1 N$  アンモニア、水 25ml を混合して、水酸化アルミニウムの沈殿を生成させた。このときの pH は 9.3 であった。次にこのコロイド沈殿を遠心分離機で 2000 r. p. m., 3 分間処理により溶液から分離させ、アスピレーターを用いて上澄液を静かに除去し、新たに水 40ml を加えて、よくふりまぜ、再び沈殿を遠心分離させた。上記の遠沈および洗浄操作を 3 回ずつ繰り返すと、上澄液へフェノールフタレン溶液を滴下しても呈色せず、従って、アンモニア分を全く含まないようになったことを知った。

別に 100 ml ビーカー中の  $1 \times 10^{-3} M$  硫酸第二銅 25 ml,  $2 N$  塩化アンモニウム 10 ml の混合溶液に種々の量の水およびアンモニア水を加えて全容を 70 ml にしたのち、上記操作で調製した水酸化アルミニウムの沈殿を水とともに流しこんで、全容 100 ml の種々の pH 値をもつ溶液をつくり、

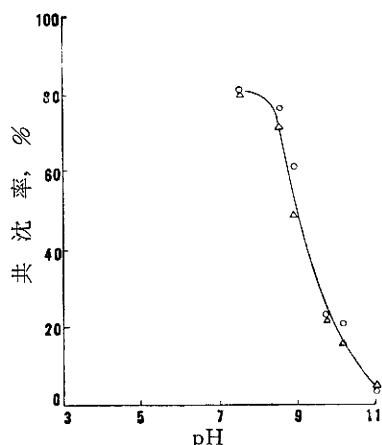


図9 pH と共沈率との関係  
 $2.5 \times 10^{-4} M$   $CuSO_4$ ,  $[Al]/[Cu] = 40$ ,  $0.2 M$   $NH_4Cl$   
○: □液, △: 沈殿

表3 塩化アンモニウム濃度と共沈率との関係

$1 \times 10^{-4} M$   $CuSO_4$ ,  
 $3.7 \times 10^{-2} M$   $AlCl_3$ ,  
 $pH=7$ .

塩化アンモニウム濃度 mol/l	共沈率 %
0.02	85
0.05	84
0.10	83
0.20	80
0.40	54
1.00	31

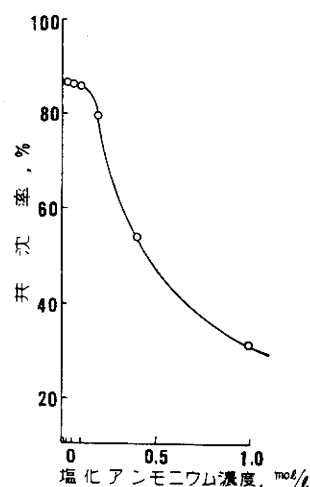


図8 塩化アンモニウム濃度と共沈率との関係

$3.7 \times 10^{-3} M$   $AlCl_3$ ,  $1 \times 10^{-4} M$   $CuSO_4$ ,  $0.2 M$   $NH_4Cl$ ,  $pH=7$ .

表4 pH と共沈率との関係

$2.5 \times 10^{-4} M$   $CuSO_4$ ,  $[Al]/[Cu] = 40$ ,  $0.2 M$   $NH_4Cl$

pH	□ 液			沈 殿	
	$\mu A \times 10^{-3}$	含銅率 %	共沈率 %	$\mu A \times 10^{-3}$	共沈率 %
8.96	80.0	38.8	61.2	840.0	49.4
10.17	162.8	78.9	21.1	260.0	15.3
11.01	198.0	96.0	4.0	82.0	4.8
7.53	37.8	18.3	81.7	1384.0	81.4
8.49	48.4	23.5	76.5	1230.0	72.4
9.73	158.0	76.6	23.4	400.0	23.5
10.43	185.2	89.8	10.2	166.4	9.8

□液についての理論値:  $206.3 \times 10^{-3} \mu A$   
沈殿についての理論値:  $1700 \times 10^{-3} \mu A$

のち、メンブランフィルターを用いてろ過した。沈殿は  $5 N$  過塩素酸 10ml を用いて溶解し  $0.2\%$  PAA 5ml を加えて全容 50ml にしたのち、ポーログラムを求めて、沈殿中の銅量を算出した。

一方ろ過前に採取した上澄液 10ml に  $2 M$  アンモニア塩化アンモニウム 12.5ml および

0.1%ゼラチン 2.5 ml を加えて全容を 25 ml にしたものについて、ポーラログラムを求めて、ロ液中の銅量を決定し、それから銅の共沈率を求めた。この実験は pH 7.5 以上について行ったが、得られた結果は表 4 および図 9 の通りであった。これによると銅の共沈率は、水酸化アルミニウム沈殿を反応溶液内で銅イオン、アルミニウムイオン共存のもとに生成させて、これに銅を共沈させた場合と同様 pH の影響を著しくうけることが示された。すなわち最大共沈率は pH 7.5~8 にあらわれておいて約 82% を示したが、pH がこの範囲を外れると、共沈率は急激に減少した。

なお pH が 7.5 以下のときも、おそらく pH = 7 位までは高い共沈率を示し、それ以下では急激に低下するものと思われる。なおヨウ素法によって共沈率を求めた場合に比較して、より希薄な溶液を用いたのかかわらず沈殿および上澄液の双方から別々に求めた値は、はるかによく一致した。

#### 4. 結 び

水酸化アルミニウムに対する銅の共沈率を、硫酸第二銅、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アンモニウム、アンモニア水等を用いて測定した。第二銅イオン濃度は  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3} M$ 、アルミニウムイオン濃度は  $3.7 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} M$ 、塩化アンモニウム濃度は  $2 \times 10^{-2} \sim 1.00 M$  であった。

銅の定量はロ液または上澄液と沈殿との双方について求めたところ、ヨウ素法のときには、沈殿よりは溶液について行う方が精密な結果が得られたが、それも銅イオン濃度が小さくなると測定困難となった。ポーラログラフ法によるときは溶液と沈殿の双方について求めた値がよく一致した。

銅の共沈率は溶液の pH によって著しい影響をうけ、最大共沈率は pH 7~8 の範囲にあらわれるが、pH がこの範囲を外れると急減した。 $2 \times 10^{-2} M$  塩化アルミニウム、 $5 \times 10^{-4} M$  硫酸銅、 $2 \times 10^{-1} M$  塩化アンモニウム組成の溶液については、最大共沈率は 96% に達した。

共沈率は沈殿熟成時間の経過とともに次第に増大するが、一定時間後はほぼ一定値に達する傾向を示した。

アルミニウム塩の種類により、共沈率はある程度影響された。すなわち硫酸塩の方が塩化物よりも大きい値を示した。例えば 89% と 80%。このことはコロイド粒子の凝固に関する Hardy-Schulze の法則から、1 価陰イオンと 2 価陰イオンの作用力の差に結びつけられよう。

アルミニウムイオン濃度だけを変化させるとき、その増大につれ、共沈率は最初は相当急激に、のち緩やかに増大し、やがて一定値に近づく傾向を示した。第二銅イオン濃度だけを変化させるとき、その増大につれ、共沈率は減少した。いいかえれば、銅イオン濃度だけを変化させることによって、アルミニウム対銅のモル比を変化させるとき、その増大に伴って、銅の共沈率は相当増加した。例えばモル比 6.7→67 の変化に対し、共沈率は 35→75% の変化であった。

塩化アンモニウム濃度の変化も銅共沈率に著しい影響を与えた。すなわち 0.02→1.00 M の変化に対し 85→31% のように激減した。

この研究について、ご懇篤なご指導ご助言をいただいた京都大学石橋雅義教授ならびに藤永太郎教授に厚く御礼申し上げます。また実験に協力された本学卒業生上原了君（東亜ペイント）に感謝します。

#### 文 献

- 1) M. H. Kurbatov, G. B. Wood, J. D. Kurvatov : J. Phys. Chem. & Colloid Chem. **55**, 1170 (1951)
- 2) I. M. Kolthoff, B. Moskovitz : J. Phys. Chem. **41**, 629 (1937)
- 3) J. D. Kurvatov, J. L. Kulp, E. Jr. Mack : J. Am. Chem. Soc. **67**, 1923 (1945)
- 4) Chem. Abst. 24386 (1961)    5) Chem. Abst. 17363 (1961)    6) 太秦 : 日化 **71**, 587 (1950)    7) 石橋, 藤永, 桑本 : 日化 **79**, 1498 (1958)